

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 015 933.5

Anmeldetag: 01. April 2004

Anmelder/Inhaber: Covion Organic Semiconductors GmbH,
65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Organisches Elektrolumineszenzelement

IPC: H 01 L 51/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Organisches Elektrolumineszenzelement

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neuartiges Designprinzip für organische Elektrolumineszenzelemente und dessen Verwendung in darauf basierenden Displays.

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED). Für einfache OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer, die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen.

Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung dieser Phosphoreszenz-Emitter sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe thermische Stabilität und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, verbunden mit einer hohen Leistungseffizienz, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Hier wurden in letzter Zeit deutliche Fortschritte erzielt. Jedoch gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen: So ist der

Aufbau der OLEDs durch die Vielzahl organischer Schichten komplex und aufwändig; eine Reduktion der Anzahl der Schichten wäre für die Produktion sehr wichtig, um die Zahl der Produktionsschritte zu verringern und damit die Kosten zu senken und die Produktionssicherheit zu erhöhen. Weiterhin ist das Prozessfenster beim bisherigen Deviceaufbau häufig zu klein, d. h. kleinere Schwankungen des Dotierungsgrads oder der Schichtdicke resultieren in großen Schwankungen der Emissionseigenschaften. Hier wäre es wünschenswert, ein größeres Prozessfenster zur Verfügung zu haben, um die Produktionssicherheit zu erhöhen. Dies macht weitere Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs, insbesondere beim Schichtaufbau, notwendig.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen auf Basis niedermolekularer Verbindungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Üblicherweise besteht eine solche Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder Drucktechniken aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind diese Schichten im Einzelnen:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf der Basis von Triarylammin-Derivaten, z. B. 4,4',4"-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphthyl-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Schicht.
5. Eine oder mehrere Emissions-Schichten (Emission Layer = EML): üblicherweise aus mit Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(phenylpyridyl)-iridium (Ir(PPy)₃), dotierten Matrixmaterialien, wie z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP).
6. Lochblockier-Schicht (Hole-Blocking-Layer = HBL): üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BAlq).

7. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL) ist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat ($\text{Al}(\text{Q}_3)_3$).

8. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL, auch Isolatorschicht = ISL, genannt): dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF , Li_2O , BaF_2 , MgO , NaF .

9. Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, z. B. Ca , Ba , Cs , Mg , Al , In , Mg/Ag .

Wie man sieht, werden bei Elektrolumineszenzvorrichtungen basierend auf niedermolekularen Verbindungen den einzelnen Schichten unterschiedliche Funktionen zugeordnet. Dieser Aufbau einer phosphoreszierenden OLED ist somit sehr aufwändig, da viele Schichten, die wiederum aus vielen verschiedenen Materialien bestehen, nacheinander aufgebracht werden müssen, was den Herstellungsprozess solcher OLEDs technisch sehr kompliziert macht.

Bislang gab es mehrere Ansätze, den Schichtaufbau von phosphoreszierenden OLEDs zu vereinfachen:

- In US 2003/0146443 werden OLEDs beschrieben, bei denen die Emissionsschicht (EML) aus einem Matrixmaterial mit elektronenleitenden Eigenschaften besteht, das mit einem phosphoreszierenden Emittor dotiert ist.

Dabei vereinfacht sich der Schichtaufbau, da keine separate

Elektronentransportschicht verwendet werden muss. Eine Lochtransportschicht ist gemäß dieser Anmeldung jedoch zwangsläufig notwendig. Diese OLEDs erreichen allerdings nicht die gleiche Effizienz wie herkömmlich aufgebaute OLEDs, d. h. unter Verwendung einer HBL/ETL.

- In den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10355358.4 und DE 10355380.0 wurde für bestimmte Matrixmaterialien beschrieben, dass niedrigere

Spannungen und höhere Leistungseffizienzen erhalten werden, wenn keine separate Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht verwendet wird. Hier gehen also verbesserte elektronische Eigenschaften mit einer deutlich vereinfachten Device-Struktur einher. Jedoch wurden auch hier in allen Beispielen Lochtransportschichten auf Basis von Triarylaminen verwendet.

Durch das Ersetzen von Schichten auf Kathodenseite konnte der Deviceaufbau also bereits vereinfacht werden. Für die technische Anwendung wäre es jedoch wünschenswert, den Schichtaufbau in der Elektrolumineszenzvorrichtung noch weiter vereinfachen zu können, ohne dass sich dabei die elektronischen Eigenschaften im Device verschlechtern.

Überraschend wurde nun gefunden, dass ein Triplett-Device, in dem die Emissionsschicht direkt an die Lochinjektionsschicht oder an die Anode, also an eine elektrisch leitfähige Schicht, angrenzt, weiterhin sehr gute elektronische Eigenschaften bei einem gleichzeitig weiter vereinfachten Schichtaufbau zeigt. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da die Fachwelt bislang immer davon ausgegangen war, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten zwischen der Emissionsschicht und der Lochinjektionsschicht bzw. der Anode zwingend notwendig für die Funktion einer phosphoreszierenden

Elektrolumineszenzvorrichtung ist. So wurde bereits in den ersten Patenten zu Triplett-Devices (z. B. US 6,303,238) eine Lochtransportschicht auf Basis von Triarylaminderivaten verwendet und in der ersten Veröffentlichung eines Triplett-Devices (M. A. Baldo et al., *Nature* 1998, 395, 151) ein Device-Aufbau beschrieben, in dem Kupferphthalocyanin als Lochinjektionsschicht und NPB als Lochtransportschicht verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emittor dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht auf Anodenseite direkt an eine elektrisch leitfähige Schicht angrenzt.

In einem Aspekt der Erfindung ist die elektrisch leitfähige Schicht auf Anodenseite eine organische oder metallorganische Lochinjektionsschicht zwischen der Anode und der Emissionsschicht.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung ist die elektrisch leitfähige Schicht die Anode selbst.

Unter einer Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung soll eine organische oder metallorganische Schicht im direkten Kontakt mit der Anode verstanden werden, die freie Ladungsträger enthält und intrinsisch elektrisch leitfähig ist. Beim Lochinjektionsmaterial handelt es sich also um einen (organischen) elektrischen Leiter, der im Idealfall Ohm'sches Verhalten zeigt, bei dem also der Strom proportional zur angelegten Spannung ist. Die Lochinjektionsschicht ist im Allgemeinen aus dotierten organischen Verbindungen aufgebaut; jedoch gibt es auch andere Verbindungen, die diese Anforderungen erfüllen.

Weil die Abgrenzung zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Lochtransportsschicht nicht immer ganz eindeutig ist, sollen im Sinne dieser Erfindung insbesondere folgende Definitionen gelten: Schichten im direkten Kontakt zur Anode, deren elektrische Leitfähigkeit größer als 10^{-8} S/cm ist, bevorzugt zwischen 10^{-7} und 10^{-1} S/cm, besonders bevorzugt zwischen 10^{-6} und 10^{-2} S/cm, werden im Sinne dieser Erfindung als Lochinjektionsschichten bezeichnet. Dabei kann die Messung der Leitfähigkeit in diesem Leitfähigkeitsbereich durch Zweipunkt-Messung am Film durchgeführt werden, wobei der Ohm'sche Widerstand gemessen wird und daraus wiederum, unter Berücksichtigung der Schichtdicke und der Länge, der spezifische Widerstand und die Leitfähigkeit bestimmt werden (D. Meschede, Gerthsen, *Physik*, 21. Auflage, 2001, Seite 319). Ausführungsbeispiele dieser Schichten sind dotierte leitfähige Polymere, insbesondere dotierte Polythiophen- oder Polyanilinderivate, die direkt an die Anode angrenzen. Weitere Beispiele für Lochinjektionsschichten sind solche, die aus dotierten Triarylaminderivaten, die niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein können, aufgebaut sind und direkt an die Anode angrenzen, wobei die Dotierung des Triarylaminderivats beispielsweise oxidativ durch ein Oxidationsmittel und/oder durch eine Säure und/oder Lewis-Säure erfolgen kann. Ebenso werden im Sinne dieser Erfindung Schichten, die aus Metallophthalocyaninen, wie beispielsweise Kupferphthalocyanin (CuPc), aufgebaut sind und direkt an die Anode angrenzen, als Lochinjektionsschicht bezeichnet (auch wenn hier der Mechanismus der Leitfähigkeit nicht ganz eindeutig ist und möglicherweise, ohne an eine bestimmte Theorie

gebunden zu wollen, durch eine hohe Photoleitfähigkeit bei Betrieb der OLED zustande kommt).

Unter einer Lochtransportsschicht soll dagegen eine Schicht verstanden werden, die zunächst keine freien Ladungsträger enthält und daher keine elektrische Leitfähigkeit zeigt. Bei Lochtransportmaterialien handelt es sich also um organische Halbleiter, die typisches Halbleiter- bzw. Diodenverhalten zeigen. Diese sind im Allgemeinen aus undotierten organischen Verbindungen aufgebaut, meist aus Triarylaminderivaten, die niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein können, wie beispielsweise NaphDATA oder NPB. Die Lochtransportsschicht liegt entweder zwischen der Emissionsschicht und der Lochinjektionsschicht oder zwischen der Emissionsschicht und der Anode, wobei bei Verwendung mehrerer Schichten, die diese Eigenschaften aufweisen, alle diese Schichten als Lochtransportsschichten bezeichnet werden.

Es ist selbstverständlich, dass im Sinne dieser Anmeldung keine polymeren organischen Leuchtdioden (PLEDs) gemeint sind, da dort im Allgemeinen das Polymer selbst schon mehrere Aufgaben, wie Ladungstransport und Emission, erfüllt und deshalb in der Regel hier nur Einschicht- oder Zweischichtdevices (die dann noch eine zusätzliche Ladungsinjektionsschicht enthalten) erzeugt werden. Unter polymeren organischen Leuchtdioden im Sinne dieser Anmeldung sollen organische Leuchtdioden verstanden werden, bei denen die Emissionsschicht aus einem Polymer, einer Mischung mehrerer Polymere oder einer Mischung eines oder mehrerer Polymere mit einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen besteht.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann außer den oben genannten Schichten noch weitere Schichten, wie beispielsweise eine oder mehrere Lochblockier- (HBL) und/oder Elektronentransport- (ETL) und/oder Elektroneninjektionsschichten (EIL) enthalten. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die Elektrolumineszenzvorrichtung auch bei Abwesenheit dieser Schichten sehr gute Ergebnisse liefert und dass es somit wegen des vereinfachten Schichtaufbaus bevorzugt ist, wenn die Elektrolumineszenzvorrichtung diese Schichten nicht enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung grenzt die Emissionsschicht direkt an die Elektronentransportschicht, d. h. die erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung enthält keine Lochblockierschicht (HBL).

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung grenzt die Emissionsschicht direkt an die Kathode bzw. an die Elektroneninjektionsschicht, d. h. die erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung enthält keine Lochblockierschicht (HBL) und keine Elektronentransportschicht (ETL).

10

Es kann auch mehr als eine Emissionsschicht vorhanden sein. Zwei oder mehr Emissionsschichten sind besonders für weiß emittierende

Elektrolumineszenzvorrichtungen geeignet. Dabei muss mindestens eine der Emissionsschichten elektrophosphoreszierend sein. Weiterhin können die Emissionsschichten mit denselben oder mit unterschiedlichen Matrixmaterialien aufgebaut sein. Aus Gründen der Kontaminationsgefahr und der

15

Ressourcenschonung hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, wenn in mehreren oder allen Emissionsschichten die gleichen Matrixmaterialien verwendet werden.

20

Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Emissionsschicht eine Dicke von 1 bis 300 nm aufweist, besonders bevorzugt von 5 bis 200 nm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 150 nm.

25

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass als phosphoreszierender Emittler eine Verbindung enthalten ist, die mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

30

Besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittler mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält, beispielsweise gemäß den Patentanmeldungen WO 98/01011, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/70655, WO 01/41512,

WO 02/021564, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257, WO 03/084972, WO 03/099959, WO 03/040160, WO 02/081488, WO 02/088435 und DE 10238903.9. Diese werden via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

5

Der Dotierungsgrad des phosphoreszierenden Emitters in der Matrix beträgt 0.5 bis 50 %, bevorzugt 1 bis 40 %, besonders bevorzugt 3 bis 30 %, ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 %. Dabei wurde überraschend gefunden, dass kleinere Schwankungen im Dotierungsgrad keinen Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften haben.

10

Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass die Glastemperatur T_g des Matrixmaterials größer als 100 °C, besonders bevorzugt größer 120 °C, ganz besonders bevorzugt größer 140 °C ist.

15

Damit die Materialien während der Sublimation und während des

Aufdampfprozesses stabil sind, ist es bevorzugt, wenn sie eine hohe thermische Stabilität aufweisen, bevorzugt größer 200 °C, besonders bevorzugt größer 300 °C, ganz besonders bevorzugt größer 350 °C.

20

Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial im sichtbaren Spektralbereich zwischen 380 nm und 750 nm bei einer Filmdicke von 30 nm eine Extinktion kleiner 0.2, bevorzugt kleiner 0.1, besonders bevorzugt kleiner 0.05, aufweist.

25

Die niedrigste Triplettenergie der Matrixmaterialien liegt bevorzugt zwischen 2 und 4 eV. Dabei ist die niedrigste Triplettenergie definiert als die Energiedifferenz

zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand des Moleküls. Die Bestimmung der Triplettenergie kann durch spektroskopische

Methoden oder durch quantenchemische Rechnung erfolgen. Diese Triplettlage hat sich als günstig erwiesen, da dann der Energieübertrag des Matrixmaterials auf den Triplettmitter sehr effizient ablaufen und somit zu hoher Effizienz der Emission aus dem Triplettmitter führen kann. Bevorzugt sind Matrixmaterialien, deren Triplettenergie größer ist als die Triplettenergie des verwendeten Triplettmitters.

30

Bevorzugt ist die Triplettenergie des Matrixmaterials um mind. ± 0.5 eV größer als die des Triplettmitters, insbesondere um mindestens 0.5 eV größer als die des Triplettmitters.

5 Bevorzugt handelt es sich bei dem Matrixmaterial um ungeladene Verbindungen. Diese sind gegenüber Salzen bevorzugt, da sie sich im Allgemeinen leichter bzw. bei geringerer Temperatur verdampfen lassen als geladene Verbindungen, die ionische Kristallgitter bilden. Außerdem neigen Salze verstärkt zur Kristallisation, was der Bildung glasartiger Phasen entgegensteht. Weiterhin handelt es sich bei dem Matrixmaterial bevorzugt um definierte molekulare Verbindungen.

10 Es hat sich überraschend gezeigt, dass insbesondere die Verwendung elektronenleitender Matrixmaterialien ohne separate Lochtransportschicht gute Ergebnisse zeigt. Bevorzugt ist das Matrixmaterial daher eine elektronenleitende Verbindung, also eine Verbindung, die sich leicht reduzieren lässt.

15 Besonders bevorzugt sind Matrixmaterialien, die bei Reduktion überwiegend stabil sind, d. h. überwiegend reversible Reduktion zeigen bzw. überwiegend stabile Radikalanionen bilden. Dabei bedeutet „stabil“ bzw. „reversibel“, dass die Materialien bei Reduktion wenig oder keine Zersetzung bzw. chemische Änderung, wie Umlagerungen, zeigen. Dies lässt sich beispielsweise durch Lösungselektrochemie, insbesondere Cyclovoltammetrie, überprüfen.

20 Bevorzugt hat der phosphoreszierende Emittor ein höheres (weniger negatives) HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) als das Matrixmaterial und ist damit hauptsächlich für den Lochstrom in der OLED verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn das HOMO des phosphoreszierenden Emittors im Bereich von ± 0.5 eV gegenüber dem HOMO der Lochinjektionsschicht bzw. der Anode (je nachdem, ob eine Lochinjektionsschicht vorhanden ist oder nicht) liegt.

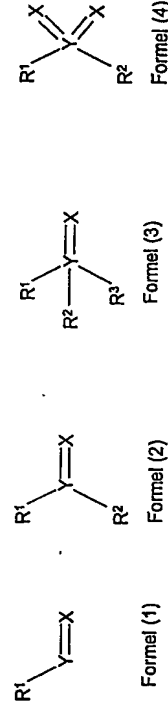
25 Bevorzugt hat das Matrixmaterial ein niedrigeres (negativeres) LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) als der phosphoreszierende Emittor und ist damit hauptsächlich für den Elektronenstrom in der OLED verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn das LUMO des Matrixmaterials im Bereich von ± 0.5 eV gegenüber

dem LUMO der Lochblockierschicht bzw. der Elektronentransportschicht bzw. der Austrittsarbeit der Kathode (je nachdem, welche dieser Schichten direkt an die Emissionsschicht angrenzt) liegt.

5 Die Lage des HOMO bzw. des LUMOs lässt sich durch unterschiedliche Methoden experimentell bestimmen, beispielsweise durch Lösungselektrochemie, z. B. Cyclovoltammetrie, oder durch UV-Photoelektronenspektroskopie. Außerdem lässt sich die Lage des LUMOs berechnen aus dem elektrochemisch bestimmten HOMO und dem optisch durch Absorptionsspektroskopie bestimmten Bandabstand. Auch die quantenchemische Berechnung der HOMO- und LUMO-Lagen ist möglich.

10 Die Elektronenbeweglichkeit des Matrixmaterials liegt bevorzugt zwischen 10^{-10} und $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, besonders bevorzugt zwischen 10^{-8} und $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ganz besonders bevorzugt zwischen 10^{-6} und $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ unter den in der OLED gegebenen Feldstärken von 10^4 bis 10^6 V/cm . Dabei kann die Elektronenbeweglichkeit beispielsweise durch TOF (time of flight) Messungen bestimmt werden (L. B. Schein, A. Rosenberg, S. L. Rice, *J. Appl. Phys.* 1986, 60, 4287; J. X. Mack, L. B. Schein, A. Peled, *Phys. Rev. B* 1989, 39, 7500; A. R. Melnyk D. M. Pai: *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 8, Eds. B. W. Rossiter, R. C. Baetzold, Wiley, New York, 1993; 2nd ed.).

20 Bevorzugte geeignete Matrixmaterialien, die ohne Lochtransportschicht und gegebenenfalls ohne Lochinjektionsschicht eingesetzt werden können und gute Ergebnisse liefern, sind Ketone, Imine, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfone und Sulfoxide gemäß den Formeln (1) bis (4),



wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

Y ist gleich C in Formel (2) und P, As, Sb, Bi in den Formeln (1) und (3) und S, Se, Te, in Formeln (1), (2) und (4);

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen N, Se, Te;
 R^1, R^2, R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen H, F, CN, $N(R^4)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^5 substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ oder $-CONR^6-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, die durch ein oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten R^1, R^2 und/oder R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
 R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $-NR^6-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann oder OH oder $N(R^5)_2$;
 R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen R^4 oder CN, $B(R^6)_2$ oder $Si(R^6)_3$;
 R^6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit ($< 10\%$ der Atome, bevorzugt $< 5\%$ der Atome), wie

beispielsweise $-C(R^7)(R^8)-$ -hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9'-Diaryfluoren, Triarylamine, Diphenylether, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

Derartige Ketone und Imine sind beispielsweise beschrieben in der nicht offen gelegten Patentanmeldung DE 10317556.3. Derartige Phosphine, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfone und Sulfoxide sind beispielsweise beschrieben in der nicht offen gelegten Patentanmeldung DE 10330761.3. Bevorzugte Substituenten R^1 bis R^3 und bevorzugte Strukturen können diesen Anmeldungen entnommen werden. Besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide und Sulfoxide; ganz besonders bevorzugt sind Ketone.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem

Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in einem interten Trägergas bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem LITI-Verfahren (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) beschichtet werden.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist vergleichbar oder höher als bei Systemen, die separate Lochtransportschichten enthalten. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da man bislang immer davon ausgegangen war, dass

für eine gute Funktion der Elektrolumineszenzvorrichtung. Die Verwendung ein oder mehrerer Lochtransportschichten zwingend notwendig ist.

2. Die Betriebsspannungen sind vergleichbar oder werden reduziert im Vergleich zu Elektrolumineszenzvorrichtungen, die eine separate Lochtransportschicht enthalten. Dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz. Dieser Effekt kann noch verstärkt werden, wenn keine separate Lochblockier- und/oder Elektronentransportschicht verwendet wird.

3. Die Schichtaufbau ist einfacher, weil mindestens eine organische Schicht weniger verwendet wird als in Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß dem Stand der Technik. Ein besonders deutlicher Vorteil ist gegeben, wenn die Emissionsschicht nicht nur direkt an die Lochinjektionsschicht bzw. an die Anode grenzt, sondern auch direkt an die Kathode grenzt, weil dann die gesamte Elektrolumineszenzvorrichtung nur aus ein oder zwei organischen Schichten (Emissionsschicht und gegebenenfalls Lochinjektionsschicht) besteht. Der Produktionsaufwand wird dadurch deutlich geringer. Dies ist ein erheblicher Vorteil im Produktionsprozess, da bei der herkömmlichen Herstellungsweise im Allgemeinen für jede organische Schicht eine separate Aufdampfanlage verwendet wird, wodurch mindestens eine derartige Anlage somit eingespart werden kann bzw. komplett entfällt. Dies schont die Ressourcen und mindert das Kontaminationsrisiko, wodurch die Ausbeute steigt.

4. Das Emissionsspektrum ist identisch zum Emissionsspektrum, das mit einer vergleichbaren Elektrolumineszenzvorrichtung erhalten wird, die eine Lochtransportschicht enthält. Insbesondere beobachtet man, dass die Emissionseigenschaften, beispielsweise die Emissionsfarbe, in einem weiten Bereich unabhängig vom Dotierungsgrad sind. Dies ist ein klarer Vorteil in der Produktion, da dadurch das Prozessfenster erweitert wird und kleinere Abweichungen bei den Herstellbedingungen nicht zu Abweichungen der Produkteigenschaften führen. Dadurch wird die Produktionssicherheit erhöht.

5. Ebenso sind die Deviceeigenschaften, wie Emissionsfarbe und Spannung, relativ unabhängig von der Schichtdicke der Emissionsschicht. Dies ist ebenfalls ein deutlicher Vorteil in der Produktion, da dadurch das Prozessfenster erweitert wird und kleinere Abweichungen bei den Herstellbedingungen nicht zu Abweichungen der Produkteigenschaften führen. Dadurch wird die Produktionssicherheit erhöht.

6. Die Leuchtintensität der entsprechenden Vorrichtungen ist vergleichbar als bei Systemen, die separate Lochtransportschichten enthalten.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den weiteren folgenden Beispielen wird nur auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, das entsprechende erfindungsgemäße Design auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser) oder auch photorefraktive Bauteile, um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden.

Beispiele:

Herstellung und Charakterisierung von organischen

Elektrolumineszenzvorrichtungen:

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in der Patentanmeldung DE10330761.3 beschrieben, dargestellt werden. Dieses

Verfahren musste im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B.

Schichtdickenvariation) angepasst werden. Für die Herstellung der

erfindungsgemäßen Vorrichtungen wurde die separate Lochtransportschicht

weggelassen, außerdem ebenfalls die Elektronentransportschicht und die

Lochblockierschicht.

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs

vorgelegt. Der grundlegende Aufbau, wie die verwendeten Materialien und

Schichtdicken waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden emittierende OLEDs mit folgendem

Aufbau erzeugt:

PEDOT (HIL)

60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von

H. C. Starck; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen] mit

Poly(styrolsulfonsäure))

Emissionsschicht: genauer Aufbau: siehe Beispiele in
 Ba-AI (Kathode) 3 nm Ba, darauf 150 nm Al
 In keinem der Beispiele wurde eine separate Lochblockierschicht und eine separate
 Elektronentransportschicht verwendet.

5

Außerdem wurden zum Vergleich Elektrolumineszenzvorrichtungen erzeugt, die
 zwischen der Emissionsschicht und der Lochinjektionsschicht eine
 Lochtransportschicht gemäß Stand der Technik enthielten, die folgendermaßen
 aufgebaut war:

NaphDATA (HTM) 20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec;
 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin
 S-TAD (HTM) 20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach
 WO99/12888; 2,2',7',7''-Tetrakis(diphenylamino)-
 spirobifluoren)

15

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür
 wurden die Elektrolumineszenzspektren, die maximale Effizienz (gemessen in cd/A)
 und die maximale Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der
 Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (JUL-Kennlinien),
 bestimmt.

20

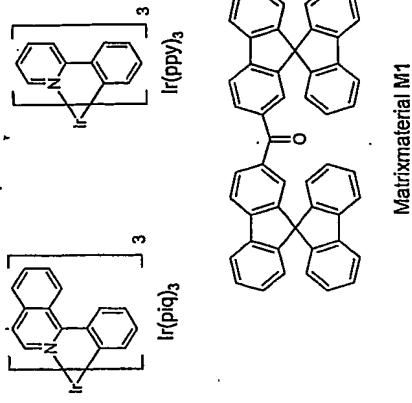
In Tabelle 1 sind die Ergebnisse verschiedener Beispiele zusammengefasst. Die
 Zusammensetzung der Emissionsschicht inklusive der Schichtdicken ist aufgeführt.

Die dotierten phosphoreszierenden Emissionsschichten enthalten als Matrixmaterial
 M1 die Verbindung Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton (synthetisiert gemäß
 DE 10317556.3). Die Lebensdauern der verschiedenen Device-Anordnungen sind
 dabei vergleichbar.

25

Die in der Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen entsprechen den folgenden
 Verbindungen:

30



Zusammenfassend kann gesagt werden, dass OLEDs, gefertigt nach dem neuen Designprinzip, eine vergleichbare oder höhere Effizienz bei vergleichbaren Spannungen und vergleichbarer Lebensdauer aufweisen, wie man leicht aus Tabelle 1 entnehmen kann, wobei sich der Aufbau der OLED erheblich vereinfacht hat.

Experiment	HIL	PEDOT (60nm)	NaphDATA (20 nm)	S-TAD (20 nm)	M1 : Ir(piq)s (20%) (60nm)	7.0	8.1	Max Leistungseffizienz (lm/W)	Spannung (V) bei 100 cd/m²
Vergleichs- beispiel zu Beispiel 1	PEDOT (60nm)			S-TAD (20 nm)	M1 : Ir(piq)s (20%) (80nm)	5.8	5.1		4.0
Beispiel 1	PEDOT (60nm)				M1 : Ir(piq)s (20%) (100nm)	7.3	8.2		3.5
Vergleichs- beispiel zu Beispiel 2	PEDOT (60nm)	NaphDATA (20 nm)	S-TAD (20 nm)	M1 : Ir(ppy)s (20%) (60nm)		35.3	49.8		3.0
Beispiel 2	PEDOT (60nm)			M1 : Ir(ppy)s (20%) (80nm)		40.1	50.4		3.0

Tabelle 1:

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emittor dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht auf Anodenseite direkt an eine elektrisch leitfähige Schicht angrenzt.

5

2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähige Schicht, an die die Emissionsschicht auf Anodenseite grenzt, eine organische oder metallorganische Lochinjektionsschicht ist.

10

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähige Schicht, an die die Emissionsschicht auf Anodenseite grenzt, die Anode ist.

15

4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Schichten enthält.

20

5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Schichten eine oder mehrere Lochblockierschichten und/oder Elektronentransportschichten und/oder Elektroneninjectionsschichten sind.

25

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht ohne Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportschicht grenzt.

30

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und ohne Verwendung einer

Elektronentransportschicht direkt an die Kathode bzw. an die Elektroneninjectionsschicht grenzt.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als eine Emissionsschicht vorhanden sind.

5

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht eine Schichtdicke von 1 bis 300 nm aufweist.

10

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht eine Schichtdicke von 10 bis 150 nm aufweist.

15

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als phosphoreszierender Emittor eine Verbindung enthalten ist, die mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 enthält.

20

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittor mindestens ein Element, ausgewählt aus Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium, enthält.

25

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierungsgrad des phosphoreszierenden Emittors in der Matrix 0.5 bis 50 % beträgt.

30

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Glastemperatur T_g des Matrixmaterials größer als 100 °C ist.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial im sichtbaren Spektralbereich zwischen 380 nm und 750 nm bei einer Filmdicke von 30 nm eine Extinktion kleiner 0.2 aufweist.

5

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die niedrigste Triplettenergie des Matrixmaterials zwischen 2 und 4 eV liegt.

10

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial eine elektronenleitende Verbindung ist.

18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 17, dadurch

gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial überwiegend reversible Reduktion zeigt bzw. überwiegend stabile Radikalanionen bildet.

15

19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronenbeweglichkeit des Matrixmaterials zwischen 10^{-10} und $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ liegt.

20

20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixmaterialien ausgewählt sind aus den Klassen der Ketone, Imine, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfone und Sulfoxide.

25

21. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixmaterialien ausgewählt sind aus den Klassen der Ketone, Phosphinoxide und Sulfoxide.

30

22. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.

23. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem Organic Vapour Phase Deposition (OVPD) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden.

5

24. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem LITI-Verfahren (Light Induced Thermal Imaging) beschichtet werden.

10

25. Organische Solarzelle, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufbau einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 entspricht.

26. Organische Laserdioden, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufbau einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 entspricht.

15

Zusammenfassung

Organisches Elektrolumineszenzelement

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung phosphoreszierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Emissionsschicht, bestehend aus einem Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emittler dotiert ist, direkt an eine elektrisch leitfähige Schicht angrenzt.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013315

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 015 933.5
Filing date: 01 April 2004 (01.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 February 2005 (08.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.